

# 치과용 지르코니아 도재의 Li<sub>2</sub>O 첨가에 따른 열팽창계수 변화

한 석 윤  
중양치과기공소

## A Change of Thermal Expansion Coefficient according to Li<sub>2</sub>O-added Porcelain for Dental Zirconia

Han-Sok Yoon  
Jungang Dental Lab.

[Abstract]

Zirconia(ZrO<sub>2</sub>) has attracted much attention in science and technology because of its high refractive index, high melting temperature, hardness, low thermal conductivity and corrosion barrier properties. And it is widely used as the dental restoration material because of its esthetic appearance. In this research, we analyzed the particle size and composition of the imported dental porcelain for zirconia. And the glass frit was produced. To decrease the glass transition temperature and softening temperature of the glass frit, Li<sub>2</sub>O was added into it and the effect of Li<sub>2</sub>O on the firing temperature was researched. Then the glass which contains leucite crystal with a high coefficient of thermal expansion(CTE) was manufactured and it was mixed with the glass frit to control the CTE.

The phase composition were analyzed using the X-ray diffraction. The morphologies of the samples were observed by the scanning electron microscope.

The 4wt% Li<sub>2</sub>O-added glass frit has the optimal glass transition temperature and softening temperature. And 6 wt% leucite crystal was mixed with the glass frit to control the CTE. From the experimental results of crystallization, the crystal phase was found only leucite crystal.

○Key words : porcelain, zirconia, leucite, thermal expansion coefficient, glass transition temperature, Li<sub>2</sub>O

교신저자	성명	한 석 윤	전화	011-645-9765	E-mail	sokyoonh@hanmail.net
	주소	경북 안동시 송현동 258-44번지				
논문접수	2009. 11. 27		수정재접수	2009. 12. 11		

## I. 서 론

치과분야에서 선천적·후천적 결손에 의하여 상실된 치아를 대체하여 치아의 형태 기능을 회복시키거나 수복 및 보철 교정 등을 통하여 심미성을 개선시키는 시술이 급증하고 있다. 현재까지 대부분의 파절 또는 치아손상의 수복재료로는 아말감 또는 금합금을 사용하였으나 아말감의 경우 저작압력에서의 수은증기 방출 때문에 유해한 것으로 판명이 났으며, 금합금의 경우 제작이 비교적 용이하고 충분한 강도를 유지시킬 수 있다는 장점이 있으나, 세계시장에서 금값의 상승과 금속색의 투영 때문에 심미적으로 문제가 있다. 따라서 현재 치과수복재료로는 금합금에서 all-ceramic, 세라믹 zirconia로 점차 옮겨 가고 있다.

과거에는 zirconia가 뛰어난 물리적, 기계적 성질을 가지고 있음에도 소성 후 수축을 보이고, 소성 후에 강도가 매우 높기 때문에 밀링(milling)이 힘들다는 단점이 있어, 치과영역에 적용이 어려웠다. 그러나 CAD-CAM System 기술의 도입으로, zirconia의 가공과정에서 수축을 보상할 수 있게 되었고, 이는 고정성 부분의치와 구치부 수복물에 사용할 수 있는 높은 강도를 갖는 심미적인 보철 수복물 제작을 가능하게 하였다(Tinschert, 2001; Sung, 2004).

zirconia는 앞에서 언급한 바와 같이 뛰어난 물리적 성질, 심미적인 장점을 가지고 있음에도 zirconia를 이용한 단일구조 전부도재관은 아직 개발되고 있지 않다. 완전히 소결된 zirconia는 절삭이 대단히 힘들어 많은 시간이 소요되고, 반 소결된 zirconia는 절삭은 비교적 용이하나 완전소결 후 수축이 일어나므로 정밀도가 떨어지기 때문이다. 최근에는 zirconia 코어에 염색을 하여 상아질의 색상을 여러 가지로 재현할 수 있게 되어 보철물의 심미성을 더욱 향상 시켰지만, zirconia 자체의 불투명성 때문에 zirconia 단일구조 전부도재관은 아직 상용되고 있지 않다. 또한 대합치 마모, 색조문제, 임상적으로 안정성에 대한 구조적 기준이 마련되어 있지 않은 것도 그 이유 중 하나이다. 이러한 단점을 보완하고 정밀한 보철수복물의 완성도와 투명도나 치아색의 완벽한 재현을 위해서는 도재의 축조가 필요하다(Daftary, 1986; Kelly, 1999; Braga,

2000; Al-Dohan, 2004).

zirconia 치과도재의 주요 요구조건은 지르코니아와 유사한 열팽창계수를 갖게 되는 것이 요구 되는데 이러한 열팽창계수의 조절을 위하여 백류석 결정을 이용하고 있으며, 자연치와 유사한 심미성을 위하여 안료, 유탕제 및 형광제를 첨가해야 한다. 그리고 우수한 축성능력으로 편리한 작업성을 얻기 위해서는 도재분말의 입자크기와 분포를 조절하거나 전용액을 사용하기도 한다.

zirconia 수복물은 zirconia 코어 위에 치과도재 분말을 축성한 후, 치과기공용 소성로에서 소성 및 냉각과정을 거쳐 제조하게 된다. 이때 치과도재와 zirconia의 열팽창율 사이에 차이가 나게 되면 소성 후 냉각과정에서 균열이 발생하기 때문에 치과도재의 열팽창율을 zirconia의 열팽창율에 맞도록 조절해야 한다. zirconia의 경우 국제적 제조사에 따라서 열팽창계수가  $9.5\sim 11.0\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 만들어져 시판되고 있으며, 이에 따라서 zirconia 치아 전용 도재는 그보다  $0.5\sim 1.0\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 낮게 만들어야 한다. 도재의 열팽창율이 조금 작아야, 소성 열처리 후에 표면에 압축 잔류 응력이 생겨나, 미세 균열이 없고 파단 강도가 높아지는 효과가 있게 되기 때문이다. 이러한 zirconia 치과도재는 zirconia와 열팽창계수를 맞추기 위해 열팽창계수가 작은 소성온도 조절용 유리와 백류석 결정을 함유한 고열팽창성 유리를 일정한 비율로 혼합하여 열팽창계수를 조절하게 된다. 지르코니아 치아 도재의 열팽창계수가( $9\sim 10\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )로 이러한 조건을 만족시키기 위한 제조방법은 유리질에 열팽창이 큰 백류석결정을 첨가하여 열팽창계수를 조절하는 것이다.

본 연구에서는 치관재료로서 뛰어난 기계적, 물리적 성질을 지닌 zirconia 치과도재를 제조하기 위해 소성온도 조절용 유리와 백류석 결정 함유 유리를 제조하였으며, zirconia와 열팽창계수를 맞추기 위해 두 물질을 일정한 비율로 혼합하였다. 소성온도 조절용 유리는 유리전이온도와 유리연화온도를 낮추기 위하여 소성온도조절용 유리에  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 첨가하여 그 영향을 분석하고 최적의 저온소성 치과도재 유리를 선정하였다. 또한 XRD, SEM을 통해 백류석 결정 유리의 석출결정상과 결정미세구조를 분석하였다.

## II. 실험방법

지르코니아 치아 도재의 조성을 결정하기 위하여 현재 상용되고 있는 Ivoclar사의 E-max제품을 EDX로 분석한 후 분석결과를 토대로 소성온도 조절용 유리의 조성을

정하였다. 소성온도 조절용 유리를 제조하기 위하여 분석한 상용제품의 조성에 Li<sub>2</sub>O를 2.0 wt%씩 증가하게 첨가하여 Table 1과 같은 화학조성이 되도록 5종류의 원료조합을 하였다.

Table 1 Chemical composition of low-fusing glass frits [wt%]

Specimen	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	ZrO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O
L0	69.0	10.0	6.3	7.7	3.0	2.2	1.8	0.0
L2	68.0	9.5	6.3	7.7	2.5	2.2	1.8	2.0
L4	67.0	9.0	6.3	7.2	2.5	2.2	1.8	4.0
L6	66.0	8.5	5.8	7.2	2.5	2.2	1.8	6.0
L8	65.0	8.5	5.3	6.7	2.5	2.2	1.8	8.0

유리 제조를 위하여 설계한 5종의 원료를 Ball-Mill를 이용하여 3시간동안 건식 혼합한 후, 이 원료 혼합물을 백금도가니에 넣고 Super kanthal 전기로를 사용하여 1,500℃에서 3시간 용융한 후, 물 속에 급냉시켜 투명유리를 제조하였다.

또한 저온소성 치과도재의 열팽창계수 조절용 백류석 결정 함유 유리 (Leucite Crystal-contained glass, LCG)의 제조를 위하여 Table. 2와 같은 화학조성이 되도록 제조한 유리를 연구재료로 사용하였다.

Table 2 Chemical composition of the glass for crystallization of leucite [wt%]

Specimen	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Li <sub>2</sub> O
Leucite	61.0	18.0	2.5	16.5	2.0	0.5

Table 2의 화학조성에 따라 평량한 원자재를 알루미늄나 Ball-Mill에 넣고 3시간 동안 혼합한 다음, 유리 제조를 위한 원료 혼합물로 하였다. 원료 혼합물을 백금 도가니에 넣고, Super Kanthal 전기로를 사용하여 1,500℃에서 3시간 동안 균질하게 용융한 후, 물속에 급냉시켜 결정화 열처리를 위한 투명유리를 제조하였다.

제조된 투명유리를 알루미늄나 유발로 분쇄하여 400 $\mu$ m로 체가름 한 후, 결정이 석출되도록 열처리를 실시하였다. 시료를 백금도가니에 넣고 SiC전기를 사용하여 950℃에서 1시간 동안 열처리하여 결정이 석출되도록 하였다.

제조한 5가지 조성의 소성온도조절용 유리에 대해, Li<sub>2</sub>O의 알카리 산화물 첨가가 유리의 소성온도 변화에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 유리전이온도(glass transition temperature, T<sub>g</sub>)와 연화온도(softening temperature,

T<sub>s</sub>)를 측정하였으며, T<sub>g</sub>와 T<sub>s</sub>가 낮은 조성의 유리를 선정하여 저온소성 치과도재를 제조할 때 백류석 결정 함유 유리의 혼합비율을 정하기 위해 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE)도 측정하였다.

백류석 결정함유유리의 XRD pattern분석을 하기 위하여 X-선 회절 분석기 (XRD-D1w, Shimadzu)를 이용하여 분석하였으며, 백류석 결정함유유리는 5% HF 수용액으로 15초간 에칭한 후 증류수로 깨끗이 세척하고, 건조시킨 다음 SEM을 이용하여 결정 미세구조를 관찰하였다.

또한 T<sub>g</sub>, T<sub>s</sub>가 낮은 소성온도조절용 유리에 백류석 결정 유리를 일정량 혼합하여 열팽창계수가 9.5~10.5×10<sup>-6</sup>이 되도록 제조하기 위하여, 소성온도 조절용 유리 L4에 백류석 결정 함유유리를 3.0wt%, 6.0wt%, 9.0wt%로 각각 첨가 한 후 CTE를 측정하였다.

### III. 실험 결과

#### 1. 유리전이 온도(Tg) 및 연화온도(Ts)

Li<sub>2</sub>O를 첨가하여 제조한 5가지 소성온도 조절용 유리의 유리전이온도와 연화온도, CTE값은 Table 3과 같다. 시편 L0의 유리전이온도(Tg)는 변곡점을 잡을 수 없어 분석이 어려웠고, 유리연화온도 Ts는 628°C로 측정되었으며, Li<sub>2</sub>O 성분을 8.0wt% 첨가한 L8 시편의 Tg는 약 449°C, Ts는 479°C로 약 150°C 감소하였다. 측정 결과 Li<sub>2</sub>O를

첨가한 조성의 경우에는 함량이 증가함에 따라 Tg와 Ts가 현저하게 감소하는 경향을 보였다. 또한 열팽창계수(CTE)는 Li<sub>2</sub>O의 첨가량에 따라 크게 증가하였다.

실험결과에 따라 저온소성 치과도재를 제조하기 위해 Tg가 478°C이고 Ts가 535°C인 L4 조성의 유리를 선정하였으며, 치과도재의 열팽창계수가 9.5~10.0×10<sup>-6</sup>/°C이 되도록 백류석 결정 함유유리와 적정 비율로 혼합하여 저온소성 치과도재를 제조하였다.

Table 3 Tg, Ts and CTE of low-fusing glasses with adding Li<sub>2</sub>O

Specimens	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	CTE(×10 <sup>-6</sup> /°C)
L0		628	6.10
L2	510	575	8.27
L4	478	535	9.05
L6	461	512	10.60
L8	449	479	10.80

#### 2. 백류석 석출결정상

백류석 제조를 위해 1500°C 3시간 용융한 후, 급냉한 유리분말을 950°C에서 1시간 재가열 처리하여 결정을 석출시킨 유리 시료를 X선 회절 분석기로 분석하였다. 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. XRD 분석결과 Tetragonal Leucite가 생성되었음을 확인하였다.

SEM으로 관찰한 결과는 Fig. 2와 같다.

가열에 의해 유동성이 커지면서 유리분말 입자간의 공극이 소멸되고, 전부위에 걸쳐 일정한 크기의 작은 기공이 생성된 것을 관찰하였는데 이것은 생성된 백류석 결정이 있던 자리인 것으로 판단된다. 즉 일정한 막대모양, 또는 원기둥 모양의 백류석 결정이 생성된 것으로 생각할 수 있다.

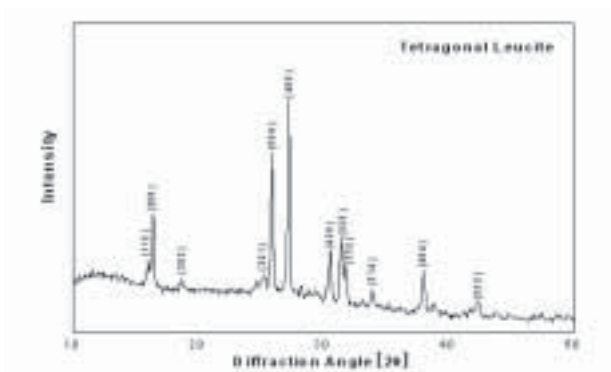


Fig. 1 XRD pattern of glass heat-treated in 950°C for 1 h.

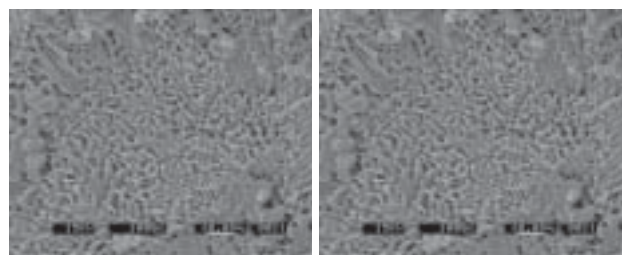


Fig. 2 SEM images of specimens heat-treated in 950°C for 1 h.

#### 3. 백류석 결정 미세구조 분석

유리를 950°C에서 열처리하여 백류석 결정을 석출시킨 시편의 파단면을 5% HF 수용액으로 약 15초간 에칭한 후

#### 4. 저온소성 도재 분석

##### 1) 열팽창계수

소성온도 조절용 유리 L4에 백류석 결정 함유 유리를 일량량 첨가하여 열팽창계수를 측정된 결과는 Table 4와

같다. zirconia 치과도재의 열팽창계수인  $9.5 \sim 0.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 가 되도록 소성온도 조절용 유리 L4에 백류석 결정 함유 유리를 3.0wt%, 6.0wt%, 9.0wt% 첨가하였다. 첨가량에 따라 열팽창계수가 현저하게 증가됨을 알 수 있으며, 6wt% 첨가하였을 때 zirconia 열팽창계수에 가장 적합한 CTE 값을 구할 수 있었다.

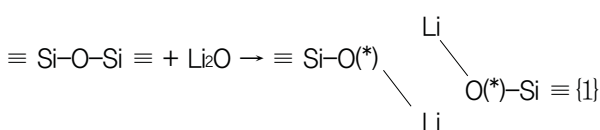
Table 4 CTE of low-fusing dental porcelains

Specimens	Mixing ratio [wt.%]	CTE( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )
L4	L4	9.05
L4-1	L4: 97+Leucite:3	9.25
L4-2	L4: 94+Leucite:6	9.61
L4-3	L4: 91+Leucite:9	10.20

#### IV. 고찰

유리에 대한 산화물 첨가 효과에 의해 Li<sub>2</sub>O를 첨가하였을 때 유리의 용융온도가 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 유리에 Li<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO등과 같은 망목수식산화물(network modifying oxide)을 첨가하면, 유리의 망목 구조를 끊어, 비가교 산소(non-bridged oxygen)가 증가되어, 유리의 여러 성질을 변화시킨다. 즉 유리의 점도와 Tg 및 Ts를 감소시켜 용융온도를 낮추고 굴절율과 열팽창율을 증가시키며 화학적 내구성을 저하시킨다(김병호, 1993).

규산염 유리 중의 Si원자는 모두 4배위 상태를 갖고 있고 제 1성분인 Si원자는 이것을 에워싸고 있는 4개의 산소원자를 매개로 하여 인접하는 4개의 Si원자와 결합하며, 또한 이 Si-O-Si결합에 망목수식화합물인 Li<sub>2</sub>O를 도입하면 다음과 같은 반응에 의하여 결합이 절단된다고 보고되어 있다(Zachariasen, 1932).



{1}의 식에서 좌변의 Si 원자에 결합한 산소원자는 모두 Si-O-Si 결합의 형성에 관여하고 있는 것으로 가교산소(bridged oxygen)라고 부른다. 이에 대하여 우변에 (\*)로 표시한 산소 원자는 가교형성에 관여하고 있지 않으므로 비가교 산소(non-bridged oxygen)라고 부른다. 즉 SiO<sub>2</sub>에 Li<sub>2</sub>O를 도입하면 Si-O-Si결합이 절단되어 비가교 산소가 생기고, 가교 산소는 감소한다. 비가교 산소를 매체로 한 망목간의 상호작용은 매우 약하기 때문에 유리의 점도는 비가교 산소의 증대와 더불어 저하하게 된다.

한편 본 연구의 백류석 결정 생성은 유리의 표면실투, 즉 분쇄된 유리의 표면이 핵생성하기 쉬운 성질을 이용한 것으로 분말로 만든 유리를 연화점 이상의 온도로 가열하여 유리 분말의 표면을 핵으로 하는 결정을 석출시켜 내부로 성장시키는 방법이다. 분말입자의 소결이 완전히 이루어져 입자간의 공극이 소멸되고 백류석 결정이 균질하게 생성된 것으로 판단된다.

#### V. 결론

zirconia 치과도재의 소성온도와 열팽창계수를 조절하기 위하여 소성온도 조절용 유리와 백류석 결정 함유유리를 제조하였다. 소성온도 조절용 유리는 Li<sub>2</sub>O의 첨가가 Tg, Ts, CTE에 미치는 영향을 분석하고 치과도재의 제조에 사용될 수 있는 유리를 선정하였으며, 백류석 결정유리는 결정상을 분석하고 치과도재의 열팽창계수 조절을 위해 사용하였다.

소성온도 조절용 유리는 Li<sub>2</sub>O의 첨가량이 0~8%로 증가함에 따라 유리전이온도와 유리연화온도가 600°C~400°C, 600°C~500°C으로 각각 감소하였으며, CTE는  $6.10 \sim 10.80 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 로 증가하는 경향을 보였다. 소성온도 조절용 유리의 Tg, Ts, CTE분석결과에 따라 L4조성을 저온소성 치과도재 제조 유리로 선정하였다.

백류석 결정 함유유리는 XRD분석결과 Tetragonal 백류석결정으로 확인되었으며, L4조성에 3wt%, 6wt%, 9wt% 첨가하여 CTE를 측정된 결과 6wt% 첨가되었을 때 zirconia에 적합한  $9.61 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 의 열팽창계수를 얻을 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- 김병호. 유리공학. 청문각, 1893.
- Tinschert J, Natt G, Mautsch W, Spickermann H, Anusavice KJ. Marginal fit of alumina and based fixed partial dentures produced by a CAD/CAM system. *Oper. Dent*, 26: 367-374, 2001.
- Sung JY. Marginal fidelity zirconia core of CAD/CAM system. Busan Univ, post graduate course, 2004.
- Al-Dohan HM, Yaman P, Dennison JB, Razzoog ME, Lang BR. Shear strength of core-veneer interface in bi-layered ceramics. *J Prosthet Dent*, 91: 349-55, 2004.
- Daftary F, Donovan T. Effect of four pretreatment techniques on porcelain-to-metal bond strength. *J Prosthet Dent*, 58: 535-40, 1986.
- Kelly JR. Clinically relevant approach to failure testing of all-ceramic restorations. *J Prosthet Dent*, 81:652-61, 1999.
- Braga RR, Ballester RY, Daronch M. Influence of time and adhesive system on the extrusion shear strength between feldspathic porcelain and bovine dentin. *Dent Mater*, 16: 303-10, 2000.
- Zachariassen WH. The atomic arrangement in glass. *J Am Ceram Soc* 54: 3841-3851, 1932.